

正

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49 38950

④公開日 昭49.(1974) 4.11

②特願昭 47-83118
②出願日 昭47.(1972) 8.11

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

6970 48
6660 48
7211-45
7133 45
6358 47

256 D 41
256 A 232.42
265 E 112
265 E 12
42 D 11



特 許 願

昭和47年 8 月19 日

(256571)

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1 発 明 の 名 称

ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

2 発 明 者

住 所 滋賀県大津市本堅田町1800番地の1
氏 名 古 川 薫 (ほか2名)

3 特 許 出 願 人

郵便番号 590000
住 所 大阪市北区堂島浜通2丁目6番地
名 称 (516) 東洋紡績株式会社
代表者 河 崎 邦 夫

4 添 付 書 類 の 目 録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通 1 行削除
(3) 願 書 副 本	1 通 1 字訂正

明 細 書

1 発 明 の 名 称

ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

2 特 許 請 求 の 範 囲

ポリアミドに、(A)一般式



または



(ただし、 R_1 、 R_2 または R_3 は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 X_1 、 X_2 または X_3 は R_1 、 R_2 の各基またはアルカリ金属、あるいは R_1 と R_2 は連結して環構造を形成していてもよい)

のホスフィン酸化合物(1)または亜ホスホン酸化合物(2)を上記ポリアミドに対してリンとし

て50~1000重量ppmと(B)一般式



(ただし、Zはアルカリ金属、 R_4 は水素または低級アルキル基)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量(X_1+Z)または($\text{X}_1+\text{X}_2+\text{Z}$)にして上記リン化合物(A)の1~5倍モルと配合することを特徴とするポリアミド溶融物のゲル化防止方法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

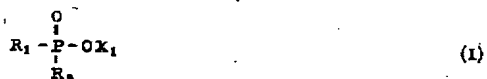
本発明はポリアミド溶融物のゲル化を防止する方法に関するものであり、さらに詳しくはポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型の溶融状態においてゲル化しやすいポリアミドにホスフィン酸化合物もしくは亜ホスホン酸化合物およびアルカリ化合物を添加して熱劣化によるゲル化を防止する方法に関するものである。

一般にポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型ポリアミド、たとえばポリヘキサメ

チレンアジバミド、ポリキシリレンアジバミド等は溶融状態における熱安定性が悪く、たとえ酸素の存在しない系においても長時間高温に保つておくと三次元化した網状構造のゲル化物を生じ、これが少しでも正常ポリマーに混入していると、工業生産の際、重合、紡糸、延伸あるいは成型時の安定操業を阻害することが知られている。それゆえ、これまでポリアミドの融点以下の温度で酸素の存在する系における熱酸化防止方法はかなり多く提案されている。ところがこれらの防止方法では、ポリアミドの融点以上で、かつ酸素の存在しない系での熱劣化によるゲル化を防止することはほとんど不可能である。

一方、酸素の存在しない系で溶融ポリアミドの熱劣化によるゲル化を防止する添加剤としては、ピロ亜硫酸塩（特公昭45-11836）、有機ホスフィン酸のアミド化合物（特公昭45-38667）、亜リン酸のモノもしくはジエステルのマグネシウム塩（特公昭45-12986）、

果、ポリアミドに、(A)一般式、



または



（ただし、 R_1 、 R_2 または R_2 は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、またはアリールアルキル基、 X_1 、 X_2 または X_2 は R_1 、 R_2 の各基またはアルカリ金属、あるいは R_1 と R_2 は連結して環構造を形成していてもよい）

のホスフィン酸化合物(1)または亜ホスホン酸化合物(2)を上記ポリアミドに対してリンとして50~1000重量ppmと(B)一般式



（ただし、 Z はアルカリ金属、 R_4 は水素または低級アルキル基）のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量（ $\text{X}_1 + \text{Z}$ ）または（ $\text{X}_1 + \text{X}_2 + \text{Z}$ ）にして上

亜リン酸およびオルトリン酸のモノもしくは

ジエステルのペリウム塩（特公昭46-38361）、オルトリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩（特公昭46-38352）などが知られている。これらの添加剤の効果

を本発明の実施例に用いるゲル化判定法にしたがって判定すると、ポリマーの粘度を増加させるもの、発泡の激しいもの、あるいはポリマーとの相溶性の悪いものなどがあり、またゲル化防止能としては、無添加のものに比べてほとんど差が認められないか、たとえ認められてもゲル化時間が1.8~1.5倍延長する程度であり、このような程度ではゲル化の抑制に十分な効果を得ることはできない。

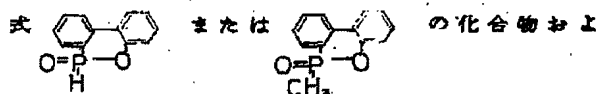
また、酸化化合物とアルカリ金属ハロゲン化合物を添加する方法があるが、この方法は、ポリアミド繊維などの成形物における延伸度の耐熱性については効果が知られているが、ポリアミド溶融物のゲル化防止作用には全く効力がない。

本発明者らはゲル化しやすい溶融ポリアミドのゲル化防止方法について鋭意検討した結

配リン化合物(A)の1~8倍モルとを配合すると溶融ポリアミドのゲル化が著しく抑制され、該溶融重合、紡糸または成形などの操業安定性が非常に向上することを見出した。

ポリアミド中に上記リン化合物を単独に添加しても多少ゲル化防止の効果を有するが、特にアルカリ化合物をさらに添加した場合、ゲル化防止作用は非常に顕著なことが認められた。

本発明にて使用することのできる化合物の一例を示すと、ホスフィン酸化合物および亜ホスフィン酸化合物としてフェニル亜ホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチル、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、次亜リン酸、



びこれらの加水分解物、ならびに上記ホスフィン酸縮合物などがある。

またアルカリ化合物としては、たとえば水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシドなどがあげられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

本発明で使用するリン化合物の添加量はリンとして50重量%を超えてもゲル化防止効果が上らず不経済である。本発明において特に好適なリン化合物の添加量はポリアミドに対し、リンとして100~800重量%である。また併せて添加すべき全アルカリまたはその金属塩の量は添加したリン化合物の2~4倍モルが好適である。

加の時期によつてそれぞれ得られた重合体の分子量の差は無視できる程度である。

次に本発明の実施例を示すが、実施例において記載している溶液粘度とは、重合体1grを9.8%硫酸100ccに溶解したのち25℃の恒温中にてオストワルド型粘度計を使用して測定した粘度の値と9.8%硫酸のみの純水の粘度の値の比で表わした相対粘度の値であり、ゲル化時間とはポリマーを所定温度の一定スチーム圧気流下で加熱し、98~100%硫酸に不溶の重合体が生じはじめるまでの加熱時間(時間)をいう。硫酸に不溶の重合体が生じたか否かの判定は次のようにして行なつた。すなわち重合体を10~20メッシュに粉碎し、これを0.1gr秤取しフラスコに入れ、これに98~100%硫酸20ccを加えて浸漬静置し、4時間後にその溶解性を観察する。その結果、ゲル化していない重合体は前記時間で完全に溶解しているが、ゲル化した重合体では4時間後でも膨潤状態に止まり、均一な硫酸溶液

本発明で使用する前述の2種の添加剤のほか、従来公知の艶消剤、粘度安定剤、耐光剤および/あるいは耐熱剤などを併用することも可能である。

本発明にて適用されるポリアミドとしてはたとえば⁴字挿入 ~~ポリヘキサメチレンセバカミド~~、ポリキシリレンアジベミド、ポリキシリレンセバカミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリパラキシリレンデカミド、ポリシクロヘキサジメチレンデカミドなどのジアミン・ジカルボン酸の縮合型ポリアミドおよびそれらの共重合体および/またはブレンド体が含まれる。

本発明に使用するリン化合物およびアルカリ化合物をポリアミドに配合するには、ポリアミドの重合前、重合中に添加するかあるいは該重合体に溶解混合するもしくは該重合体を含む溶液に添加混合してもよい。またリン化合物とアルカリ化合物を異なつた工程で別々に添加してもよい。添加の有無および添

とはならない。そこでこの不溶性膨潤重合体の存在の有無でゲル化したか否かを判定評価した。

実施例 1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩800gr、蒸留水1000grおよび表1に示す各種添加剤をオートクレーブに仕込み、窒素置換後加熱して内圧が10kg/cm²になるように水を溜去しながら加熱を続け、内圧が2500になると90分間で内圧を10kg/cm²から大気圧まで徐々に放圧し、さらに同温度、同圧力で1時間持続した後系外からの窒素圧によつて重合体を押出し、これを冷却バスを通し、更にチップカッターを使つて小片に切断した。このようにして得られた重合体の溶液粘度および250℃で常圧スチーム気流下におけるゲル化時間を測定した。その結果を表1に示す。この事実からリン化合物およびアルカリ化合物添加の顕著な効果が明白に理解される。

表1 各種添加剤とゲル化時間

No.	添 加 剤				溶液 粘度	ゲル化 時間 (時間)
	リン化合物	(※1)	アルカリ化合物	(※2)		
1	なし	—	なし	—	2.25	18
2	フェニル亜ホスホン酸	200	なし	0	2.25	16
3	フェニル亜ホスホン酸 ナトリウム	#	なし	1	2.25	24
4	#	#	水酸化ナトリウム	2	2.23	33
5	#	#	#	4	2.20	38
6	#	500	#	2	2.25	40
7	フェニル亜ホスホン酸 エチル	200	#	2	2.22	33
8	次亜リン酸 ナトリウム	#	なし	1	2.23	20
9	次亜リン酸 ナトリウム	200	ナトリウム メトキシド	2	2.27	35
10	#	#	#	3	2.25	41
11	次亜リン酸カリウム	#	カリウムメトキシド	5	2.17	45

(※1): ポリアミドに対しリンとしての重量 ppm

(※2): リン化合物に対する全アルカリ金属のモル比

実施例 2

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩
500g、蒸留水500g、および表2のような

※適量に添加し、実施例1と同様にポリメタ
キシリレンアジペミドを合成した。続いて表
3に示した各種添加剤を該溶解重合体に混合
し、冷却、粉碎後、実施例1と同様、溶液粘
度およびゲル化時間を測定した。その結果を
表3に示す。

表 3

No.	添 加 剤				溶液 粘度	ゲル化 時間 (時間)
	ホスフィン酸化合物	(※1) 添加量	アルカリ化合物	(※2) 添加量		
15	なし	—	なし	—	2.00	25
16	フェニル亜ホスホン 酸ナトリウム	200	#	1	2.02	27
17	#	#	ナトリウム エトキシド	2	2.00	44
18	#	#	#	10	1.33	50
19	水酸化ナトリウム	$1.29 \times 10^{-4} \text{ mol/g} (\#3)$			1.98	28
20	酢酸ナトリウム	$1.29 \times 10^{-4} \text{ mol/g} (\#3)$			1.85	30

(※1), (※2): 添加量は実施例1と同様の基準に従った。

(※3): $\text{Na/P} = 2$ モル比に相当する量

表3に示すようにゲル化防止剤を添加し、重
合した重合体と重合後添加したものととはその

添加物を加えて、実施例1と同様に重合をお
こなつた。ただし、重合時の温度は275℃ま
で上昇させた。このようにして得られた重合
体の溶液粘度および常圧スチーム気流下290
℃においてゲル化時間を実施例1と同様に測
定し、その結果を表2に示した。

表 2

No.	添 加 剤				溶液 粘度	ゲル化 時間 (時間)
	リン化合物	添加量	アルカリ化合物	添加量		
12	なし	—	なし	—	2.70	27
13	次亜リン酸 ナトリウム	200	#	1	2.72	30
14	#	#	水酸化ナトリウム	3	#	50

注: 添加量の単位は実施例1と同じ

表2からゲル化時間をおくらせるリン化合物
とアルカリ化合物との顕著な相乗効果が明確
に理解される。

比較例 1

ゲル化防止剤を添加せず、粘度安定剤とし
てナイロン塩調整時にアジピン酸を1.0モル

効果がほとんど同じであることがわかる。酢
酸ナトリウムの添加(No.20)は重合体の溶液
粘度を下げ、その結果ゲル化時間は少し延び
ているが、リン化合物とアルカリ化合物を組
合せたほどの効果は認められない。

実施例 3

ゲル化防止剤にフェニル亜ホスホン酸ナト
リウムを用いリンとしてポリアミドに対し、
200重量 ppm、水酸化ナトリウムを全アルカ
リ金属/リン化合物が2(モル比)になるよ
うに添加し、ポリメタキシリレンアジペミド
の重合を実施例1と同様におこなつた。また
比較のためゲル化防止剤を添加していないも
のについて重合をおこなつた。このようにし
て得られた重合体の溶液粘度は共に2.25であ
つた。これらの重合体を紡糸温度260℃、ノ
ズル口径0.5mm、ノズル孔数20個、吐出量
12.5g/min、捲取速度910mm/minの条件にて溶
融紡糸し、また延伸速度640mm/min、延伸倍
率3.1倍の条件で熱延伸して40d/20fのフ

ライト糸の製造を行なつた。

ゲル化防止剤の入っていない重合体は約2日間連続して紡糸するとノズル部での糸切れが多発し、ノズル背圧も急上昇して紡糸不能となつた。一方ゲル化防止剤入り重合体は紡糸延伸性がきわめて良好で、約1週間連続紡糸しても、なおノズル部での糸切れがほとんどおこらず、ノズル背圧の上昇も示さなかつた。また延伸糸100万米あたりのふし破検査をスリット法により行なつた結果、表4のとおりであつた。

表4 延伸糸100万米当たりふし数

紡糸時間 (時間)	12	24	36	48	72	96	144
ゲル化 防止剤	あり	3	12	178	—	—	—
	なし	4	5	7	4	8	10
							7

特許出願人 東洋紡績株式会社

(自発)手続補正書

昭和48年3月10日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1 事件の表示

昭和47年特許願第83118号

2 発明の名称

ポリアミドの溶解物のゲル化防止方法

3 補正をするもの

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜通2丁目8番地

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 河崎邦夫

4 補正の対象

明細書

5 補正の内容

- (1) 3頁6行「それゆえ、」の次に「溶解ポリアミドのゲル化防止は必要不可欠である。」を加入する。

6 前記以外の発明者

住所 シガケンオフ シンカマヤ
滋賀県大津市本堅田町1500番地の1

氏名 篠本 千秋

住所 シガケンオフ シンカマヤ
滋賀県大津市本堅田町1500番地の1

氏名 水 井 博

- (2) 7頁12行「ンとして」の後に「50重量ppm未満ではゲル化防止作用が乏しく、」を加入する。

- (8) 6頁20行「次亜リン酸」を削除する。

- (4) 13頁表3の14~15行

19	水酸化ナトリウム	$1.29 \times 10^{-6} \text{ mol/g}(*3)$
20	酢酸ナトリウム	$1.29 \times 10^{-6} \text{ mol/g}(*3)$

19	なし	水酸化ナトリウム $1.29 \times 10^{-6} \text{ mol/g}(*3)$
20	なし	酢酸ナトリウム $1.29 \times 10^{-6} \text{ mol/g}(*3)$

と訂正する。

- (5) 12頁17行「比較例1」を「実施例3」と訂正する。

- (6) 13頁17行「相当する量」の後に「(p: 200 ppmとして)」を加入する。

- (7) 14頁6行「実施例3」を「実施例4」と訂正する。

手続補正書(自発)

昭和48年8月1日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1 事件の表示

昭和47年特許願第83118号

2 発明の名称

ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜通2丁目8番地

(816) 東洋紡績株式会社

代表者 河崎邦夫

4 補正の対象

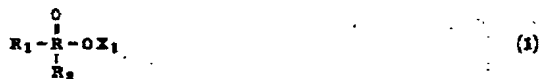
明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄

5 補正の内容

- (1) 明細書第1頁の特許請求の範囲を別紙のよう
に訂正する。

特許請求の範囲

ポリアミドに、(A)一般式



または



(ただし、 R_1 、 R_2 または R_3 は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 X_1 、 X_2 または X_3 は R_1 、 R_2 の各基またはアルカリ金属、あるいは R_1 と X_1 および R_2 と X_2 は連結して環構造を形成していてもよい。)

のホスフィン酸化合物(1)または亜ホスホン酸化合物(2)を上記ポリアミドに対してリンとして50~1000重量ppmと(B)一般式



(ただし、 Z はアルカリ金属、 R_4 は水素または低級アルキル基)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量

- (2) 明細書第5頁下から第10行の「 R_1 と R_2 は」

を「 R_1 と X_1 および R_2 と X_2 は」に訂正する。 1字訂正

- (3) 明細書第11頁の表1最下段に

11'	ジエチルホスフィン酸	・	水酸化ナトリウム	2	2.25	34
-----	------------	---	----------	---	------	----

を追加挿入する。

($\text{X}_1 + \text{Z}$)または($\text{X}_2 + \text{X}_3 + \text{Z}$)にして上記リン化合物(A)の1~5倍モルと配合することを特徴とするポリアミド溶融物のゲル化防止方法。